

文章编号: 1000-0550(2009)01-0147-06

# 超临界萃取技术在泥炭纤维素提纯中的应用 与萃取组分特征<sup>①</sup>

许 涛<sup>1</sup> 王永莉<sup>2</sup> 张铭杰<sup>1</sup> 张平中<sup>1</sup>

(1 兰州大学资源环境学院 兰州 730000; 2 中国科学院地质与地球物理研究所 气体地球化学重点实验室 兰州 730000)

**摘 要** 将超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术应用于泥炭纤维素中有机脂类物质的提纯工作, 并对萃取物进行色-质联用分析。结果表明, 在萃取物中检出了一系列甲酯类、乙酯类、少量有机酸及正构烷烃组分。首次检出的脂肪酸乙酯系列化合物多数呈高碳数分布, 具偶碳优势。长链正构烷烃主峰碳为 nC<sub>33</sub> 或 nC<sub>31</sub>, 具有明显的奇碳优势, 这在一定程度上反映了泥炭生成过程的气候条件, 记录了气候变化的信息。同时也显示出超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术能够很好地完成除去纤维素中有机脂类这一重要环节, 有利于提高泥炭纤维素 δ<sup>13</sup>C 值检测的准确度, 为超临界流体萃取技术在地学中的应用开辟了一个新途径。

**关键词** 超临界流体萃取 泥炭纤维素 脂肪酸酯 脂肪酸 正构烷烃

**第一作者简介** 许涛 男 1978 年出生 硕士研究生 地球化学

**通讯作者** 王永莉 E-mail: wyl6800@lzu.ac.cn

**中图分类号** P593 P599 **文献标识码** A

近年来超临界流体萃取 (SFE) 技术以其环保、高效、选择性强的特殊优势被广泛应用于海洋、湖泊、土壤以及河口沉积物等生物和环境地球化学样品的处理过程<sup>[1~6]</sup>, 在特殊环境样品的提取方面应用更为广泛<sup>[7,8]</sup>。本文报道了 SFE 技术应用于泥炭植物纤维素提纯过程中有机脂类的萃取研究。这是一项新开展的工作, 目前还未见有关工作的报道。

泥炭中含有种类繁多的生物标志化合物, 已成为研究古气候变化的重要载体。泥炭中的生物标志化合物包含着丰富的与气候、环境和植被有关的重要信息, 能够揭示有机质的物源特征, 为沉积和成岩演化过程提供规律性的认识<sup>[9]</sup>。研究较多的泥炭生物标志化合物包括烷烃、酸、酮、酯等<sup>[10~12]</sup>, 涉及生物标志化合物的种类、含量、丰度及单体中碳、氧、氢稳定同位素特征等<sup>[12,13~17]</sup>。泥炭在形成过程中通常受到微生物的降解作用、本身的化学分解作用以及与外界物质间可交换基团的交换作用等因素的影响, 其总有机质的同位素组成会发生不同程度的改变, 而泥炭中的纤维素在泥炭形成过程中不受上述作用的影响<sup>[18]</sup>。因此用纤维素代替总有机质获取的原始碳同位素信息更为适宜。在提纯泥炭植物纤维素的实验中, 微量有机脂类物质的萃取是一重要环节。

常规泥炭纤维素的化学分解提取过程工序复杂, 其中某些化学过程有可能改变纤维素的同位素组成。采用 SFE 方法代替常规的有机溶剂抽提方法除去泥炭植物纤维素中的脂类具有快速而且不改变抽提物性质的特点。对萃取的有机脂类进行 GC-MS 检测和分析, 从随机选取的 4 个样品分析结果来看, 均检测出一系列甲酯类、乙酯类、少量有机酸及部分正构烷烃组分。这为超临界流体萃取技术在地学中的应用开辟了一个崭新的途径。

## 1 实验部分

### 1.1 样品采集与仪器

泥炭样品采自青藏高原东北部的若尔盖高原。它位于四川、甘肃和青海省的接壤带, 是青藏高原泥炭沼泽发育最典型的地区。本区的丘陵和山地主要生长草甸, 兼有针叶林植被土壤以亚高山草甸土为主。河保平原、宽谷则主要为木里苔草等沼泽植被, 发育以沼泽土为主的土类。样品风干, 用脱脂布袋储存备用。分析仪器: HP7680T 超临界流体萃取仪; HP5890II GC-HP5989A MS 型气相色谱-质谱联用仪 (美国惠普公司)。

① 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-yw-104) 国家自然科学基金项目 (批准号: 40672123) 和中国科学院“西部之光”人才培养计划资助。  
收稿日期: 2008-03-07 收修修改稿日期: 2008-05-20

1.2 分析方法及仪器条件

(1) 泥炭中纤维素提纯步骤

用 NaOH 的稀溶液和 HCl 溶液浸泡煮沸除去样品中的腐殖质和易水解的物质及果胶等, 再将粗物质剔除。用超临界流体萃取仪萃取, 除去有机脂类物质。再用过量饱和次氯酸钠溶液除去木质素, 最后真空冷冻干燥得白色粉末状物质, 经红外光谱检测为纯净的纤维素。

(2) 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取条件

超临界流体萃取在中国科学院地质与地球物理研究所气体地球化学重点实验室完成。萃取流体为 CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 密度 0.79 g/ml, CO<sub>2</sub> 压力 253 bar, 萃取室温度 60°C, CO<sub>2</sub> 流速 2.0 ml/min, 平衡时间 2.00 min, 萃取时间 15 min, 萃取分析阱喷嘴温度 45°C, 分析阱温度 40°C, 分析阱中吸附剂为 ODS (octadecyl chains bonded to silica balls, 30 to 40 μm diameter)。馏份洗涤溶剂为氯仿, 洗涤量 2 ml, 洗涤速率 1.0 ml/min。

(3) GC-MS 分析条件

选用 HP-5 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 初始柱温 80°C, 以 8°C/min 程序升温至 300°C (20 min), 进样口温度 300°C, 载气为高纯氮气, 流量 1.2 ml/min, 柱前压 20 kPa。

MS 条件: EI 离子源, 电子能量为 70 eV, 倍增器电压为 1970 V, 扫描范围为 20 ~ 500 amu, 离子源温度: 250°C。

GC-MS 接口温度为 300°C。

(4) 样品处理

将超临界 CO<sub>2</sub> 萃取物用重新蒸馏后的三氯甲烷洗涤收集, 浓缩后取 2 μl 进行 GC-MS 离线分析。

2 结果与讨论

泥炭植物中少量有机脂类的萃取和鉴定, 可为研

究泥炭有机质的母质特征、降解及演化程度提供重要信息, 同时又直接关系到泥炭纤维素稳定碳同位素测定的准确性。因此, 我们将超临界流体萃取的有机脂类进行了 GC-MS 检测, 对丰富的有机脂类的组成和特征进行了分析, 现将结果分述如下:

2.1 正构烷烃组分的特征

正构烷烃是一类具有重要环境和生源意义的生物标志化合物, 不同生物来源的正构烷烃具有不同的组成和分布特征。从正构烷烃提取的信息对研究沉积环境气候条件及其生物来源具有重要意义。

表 1 和图 1 所示, 样品 1, 2, 4 中均检出了长链正构烷烃, 奇碳优势明显, CPI 值在 8.42 ~ 1.15 之间, 且随深度不同而变化, 这与有机质早期成岩过程的生物演化作用有关。样品 2 和样品 4 中正构烷烃碳数分布较宽, 分别为 nC<sub>12</sub> ~ nC<sub>37</sub> 和 nC<sub>16</sub> ~ nC<sub>35</sub>。样品 2 主峰碳为 nC<sub>33</sub>, nC<sub>31</sub> ~ nC<sub>35</sub> 正构烷烃峰值较高。样品 4 中主峰碳为 nC<sub>31</sub>, nC<sub>25</sub> ~ nC<sub>33</sub> 正构烷烃峰值较高。而样品 1 中烃类分布为 nC<sub>25</sub> ~ nC<sub>35</sub>, 主峰碳为 nC<sub>33</sub>。研究表明, 以高碳数 (C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub>, C<sub>33</sub>) 占优势的正构烷烃一般来源于草原和荒漠地区的高等植物<sup>[19]</sup>, 木本植物来源的正构烷烃以 C<sub>27</sub> 或 C<sub>29</sub> 为主峰, 草本植物来源的正构烷烃以 C<sub>31</sub> 为主峰。因此, 超临界萃取物中正构烷烃高碳数主峰的分布特征表明泥炭生成时期主要发育有草原植被, 气候条件较冷湿。样品 4 中 nC<sub>27</sub> 和 nC<sub>29</sub> 的丰度相对较高, 可能指示当时发育有一定比例的高原灌木植物。长链正构烷烃的分布特征与泥炭沉积环境具有相关性, 记录了气候变化的信息。样品 2, 4 中的正构烷烃 (小于 C<sub>20</sub>) 没有奇偶优势, 与微生物作用有关<sup>[20]</sup>。

现代分子有机地球化学研究表明正构烷烃  $\sum nC_{21-} / \sum nC_{22+}$  比值反映了低等菌藻类生物与高等植物母源的变化特征<sup>[21, 22]</sup>。正构烷烃 nC<sub>17</sub> / nC<sub>31</sub> 和

表 1 正构烷烃和脂肪酸乙酯分析结果

Table 1 Analytical data of n-alkanes and n-fatty acids ethyl ester in the samples examined

样品 编号	采样 深度 /cm	碳数 范围	正构烷烃						正构脂肪酸乙酯				
			C <sub>max</sub>	CPI <sub>27-35</sub>	nC <sub>21</sub> -/nC <sub>22</sub> <sup>+</sup>	$\frac{nC_{15}+nC_{17}+nC_{19}}{nC_{27}+nC_{29}+nC_{31}}$	nC <sub>17</sub> /nC <sub>31</sub>	nC <sub>27</sub> /nC <sub>31</sub>	碳数 范围	C <sub>max</sub>	峰型	CPI <sub>18-32</sub>	nC <sub>23</sub> -/nC <sub>24</sub> <sup>+</sup>
1	20	25~35	33	8.42	0	0	0	0.19	18-34	18	单	0	1.57
2	60	12~37	33	3.06	0.18	0.29	0.15	0.45	16-34	26	单	0.135	0.13
3	75	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	18-34	26	单	0.084	0.042
4	120	16~35	31	1.15	0.084	0.084	0.10	0.92	18-32	30	单	0.063	0.023

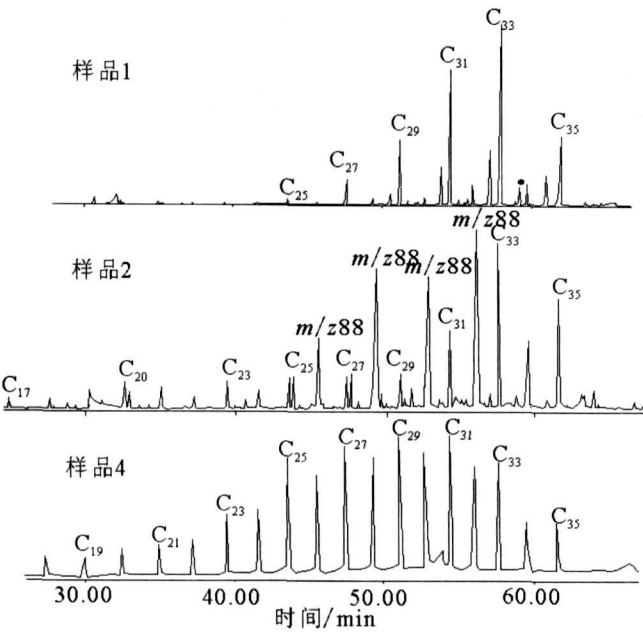


图 1 泥炭萃取物中正构烷烃 ( $m/z$  85) 质量色谱图  
Fig 1 GC/MS chromatgrams of n-alkanes  
in the extracts from peat

( $nC_{15} + nC_{17} + nC_{19}$ ) / ( $nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}$ ) 比值指示水生和陆生植物母源的相对变化<sup>[23]</sup>。表 1 显示, 不同深度样品的  $\sum nC_{21} - \sum nC_{22+}$ 、 $nC_{17} / nC_{31}$ 、( $nC_{15} + nC_{17} + nC_{19}$ ) / ( $nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}$ ) 比值最高分别为 0.18、0.15 和 0.29, 反映了泥炭沉积物的母质来源以陆生高等植物为主, 与研究地区草本植物为主要输入源的特征相一致。分子有机地球化学研究表明正构烷烃  $nC_{27} / nC_{31}$  比值指示木本植物与草本植物母质输入源的相对变化, 但另一方面, 还应注意在不同沉积环境中  $nC_{27} / nC_{31}$  值的大小在一定程度上会受到细菌等微生物降解作用的影响。不同深度样品超临界萃取物的碳优势指数 CPI 值均大于 1, 有机质的演化程度较低。正构烷烃  $nC_{27} / nC_{31}$  比值在 0.19 ~ 0.92 之间, 显示了高碳数优势特征, 表明微生物降解作用影响较小。因此, 超临界萃取物的  $nC_{27} / nC_{31}$  比值反映了泥炭有机质草本植物的母源特征, 且随深度不同而有规律地变化。

## 2.2 脂肪酸乙酯类化合物的特征

4 个样品中均检测出了脂肪酸乙酯类化合物, 具有明显的偶碳优势 (表 1 和图 2)。样品 2、3、4 中乙酯类化合物以  $nC_{24} - C_{26}$ 、 $nC_{26} - C_{28}$  和  $nC_{28} - C_{30}$  高碳数占优势为特征。样品 2 和 3 主峰均为  $C_{23}H_{47}COOC_2H_5$ , 样品 4 主峰为  $C_{27}H_{55}COOC_2H_5$ 。不同的是样品 1 中的乙酯类化合物分布较宽, 且丰度不高, 主

峰为  $nC_{16} - C_{22}$ , 碳数较低。地质体中的脂肪酸以游离态和结合态形式存在, 前者含量低于后者。一系列酯类化合物的检出为研究泥炭有机质的来源与演化提供了重要信息。

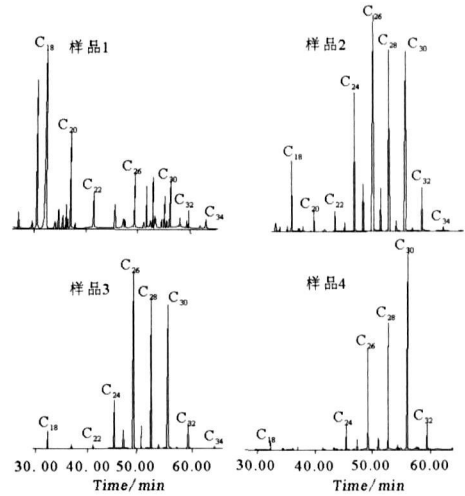


图 2 泥炭萃取物中脂肪酸乙酯 ( $m/z$  88) 质量色谱图  
Fig 2 MS chromatgrams of n-fatty acids ethyl ester  
in the extracts from peat

## 2.3 有机酸类化合物的特征

所测样品中仅样品 1 检出了一组有机酸类化合物, 如图 3 所示。质谱特征都有  $m/z$  73、129 的特征离子碎片, 分子离子峰分别为  $M^+ 158$  (壬酸)、 $M^+ 172$  (癸酸)、 $M^+ 256$  (十六烷酸) 和  $M^+ 284$  (十八烷酸)。不饱和脂肪酸普遍被认为是真核细菌输入的标志, 沉积物样品中检出的绝大多数  $iC_{14}$ 、 $iC_{15}$  和  $iC_{17}$  等异构脂肪酸均以低丰度存在, 一般认为它们是细菌成因<sup>[24]</sup>。藻类活体和近代沉积物中的藻类含有丰富的  $nC_{16}$  和  $nC_{18}$  饱和脂肪酸以及同碳数的不饱和脂肪酸<sup>[25]</sup>。在古盐湖沉积物、现代海洋沉积物和低熟油中都发现了  $nC_{16}$  和  $nC_{18}$  不饱和脂肪酸<sup>[26-28]</sup>。不饱和脂肪酸  $nC_{16} \Delta^9$  在微藻中非常丰富<sup>[29]</sup>, 被认为是真核藻的输入标志。张国赏等<sup>[30]</sup> 在细菌中检出了  $nC_{18}$  不饱和脂肪酸, 王锐良等<sup>[26]</sup> 认为, 在盐湖相沉积的特殊环境下,  $nC_{16}$  和  $nC_{18}$  两个不饱和脂肪酸可能主要来自细菌、真核藻等低等生物。不饱和脂肪酸  $nC_{16} / nC_{18}$  比值, 对于硅藻纲和金藻纲生物体可达 4 ~ 10。康晏等<sup>[31]</sup> 在柴达木盆地第四系三个泥岩样品中检出的系列不饱和脂肪酸具有较小的  $C_{16} / C_{18}$  比值, 认为不饱和脂肪酸可能有细菌的贡献, 检出的异构脂肪酸化合物种类较丰富但丰度都很低, 表明样品所处地层深度细菌发育并且异构脂肪酸具有

不稳定性和易降解性。本次工作在泥炭超临界萃取物中检出了正构不饱和脂肪酸  $nC_{16:1}$  和  $nC_{18:1}$ , 谱峰位于同碳数饱和脂肪酸谱峰之前, 特别是  $nC_{16:1}$  不饱和脂肪酸具有高丰度特征。泥炭样品中没有检出  $nC_{15}$  和  $nC_{17}$  正构脂肪酸及其同碳数的异构和反异构脂肪酸, 可能与泥炭沉积环境中细菌等微生物的发育状况以及与异构脂肪酸的易降解性有关。因此, 尽管高等植物也含有  $nC_{16:1}$  和  $nC_{18:1}$  两个化合物, 但不排除泥炭母质来源与含有丰富不饱和脂肪酸的低等菌藻类输入有关。

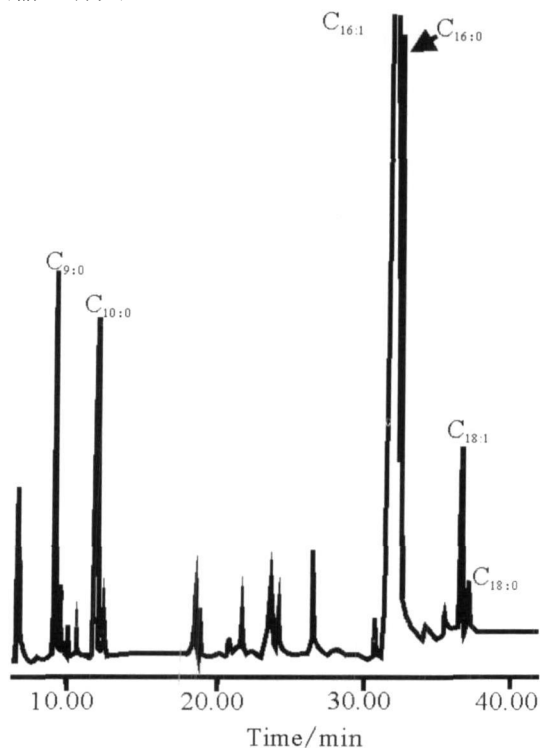


图 3 泥炭萃取物中脂肪酸 ( $m/z60$ ) 质量色谱图

Fig 3 GC/MS chromatograms of fatty acid in the extracts from peat

此外, 样品 4 中检出了基峰  $m/z94$  的系列化合物, 在泥炭纤维素提纯工作中, 该系列化合物的检出为南极现代沉积物中这类化合物的来源提供了重要信息<sup>[7]</sup>。

### 3 结论

在泥炭植物纤维素提纯过程中超临界  $CO_2$  萃取有机脂类的分析结果可得出以下认识:

(1) 在生物体中不存在脂肪酸乙酯, 样品中检出的脂肪酸乙酯系列化合物, 应为泥炭有机质演化和沉积成岩早期生物化学作用的结果。脂肪酸乙酯 CPI

值小于 0.14 反映了泥炭有机质低成熟度的特征。长链正构烷烃的明显奇碳优势和主峰分布特征以及较低的  $\sum nC_{21-} / \sum nC_{22+}$ ,  $nC_{17} / nC_{31}$  和  $(nC_{15} + nC_{17} + nC_{19}) / (nC_{27} + nC_{29} + nC_{31})$  比值表明泥炭母质的高等植物生物源特征, 这与研究地区草本植物为主要输入源的特征一致。长链正构烷烃 CPI 值随深度变化的特征反映了泥炭有机质成岩演化程度的强弱, 低碳数正构烷烃没有奇偶优势的特征, 这可能与微生物作用有关。此次检出的有机脂类生物标志物的特征与泥炭生成过程的气候条件具有很好的相关性, 记录了气候变化的信息。

(2) 传统的有机溶剂抽提法, 在除去有机脂类过程中应用了大量有机溶剂, 会造成纤维素稳定碳同位素测定的失真。而超临界流体萃取所用溶剂为超临界  $CO_2$ , 流体萃取后在常温常压下  $CO_2$  呈气态释放入大气中, 对原样不造成污染, 没有任何有机溶剂与原样的接触, 保证了纤维素稳定碳同位素原始信息的获得, 为环境地球化学研究提供了有利的保障。

(3) SFE 技术用于泥炭植物纤维素提纯中除去有机脂类的工作尚属新开展的工作, SFE 作为纤维素提纯中关键的步骤, 对于纤维素稳定碳同位素原始信息的获得提供了保障, 同时为我们提供了一套完整的有机酸甲酯类、有机酸乙酯类化合物的宝贵资料。

(4) 该分析方法与溶剂抽提相比具有简便、快速、低温操作、样品无污染、对人体无危害等优点, 可用于地球化学样品中有机脂类化合物的萃取分离工作。

### 参考文献 (References)

- 1 Lopez-Avila V, Benedito J, Doehvala NS et al. Development of an off-line SFE-IR method for petroleum hydrocarbons in soils [J]. *Journal of Chromatographic Science* 1992, 20(9): 335
- 2 Monin J C, Barth D, Perrut M et al. Extraction of hydrocarbon from sedimentary rocks by supercritical carbon dioxide [J]. *Organic Geochemistry* 1988, 13(4-6): 1079
- 3 王海霞, 饶竹, 江林. 超临界萃取/气相色谱-质谱测定油页岩中的生物标志物 [J]. *岩矿测试*, 2000, 19(2): 87-92 [Wang Haixia, Rao Zhu, Jiang Lin. Determination of bio-marker compounds in Maoming oil shale by SFE/GC/MS [J]. *Rock and Mineral Analysis* 2000, 19(2): 87-92]
- 4 Tobias Nilsson, Sören B. Wadt, Erlend Björklund. Development of a simple selective SFE method for the determination of desorption behavior of PCBs in two Swedish sediments [J]. *Chemosphere* 2002, 46: 469-476
- 5 Franciszek Czechowski, Marek Stolarski, Bernd R. T. Sincereit. Super-

- critical fluid extracts from brown coal lithotypes and their group components-molecular composition of non-polar compounds[ J]. *Fuel* 2002 81: 1933-1944
- 6 Warren P, Scariah Kenneth L, Myklebust. The supercritical fluid extraction of peat using water and aqueous organic solutions[ J]. *Fuel* 1986 65(2): 274-276
  - 7 王永莉, 王先彬, 王有孝, 等. 南极湖泊现代沉积物超临界流体萃取的气相色谱-质谱分析[ J]. *分析化学*, 2005 33(2): 289[ Wang Yongli, Wang Xianbin, Wang Youxiao, et al. Analysis of modern sediment in Antarctic Lake by SFE/GC-MS[ J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 2005 33(2): 289]
  - 8 蒋崇文, 杨亦文, 任其龙, 等. 超临界流体色谱法分离生育酚同系物[ J]. *分析化学*, 2003 31(11): 1337-1340 [ Jiang Chongwen, Yang Yiwen, Ren Qilong, et al. Separation of tocopherol homologues by supercritical fluid chromatography[ J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 2003 31(11): 1337-1340]
  - 9 向明菊, 史继扬, 周友平, 等. 不同类型沉积物中脂肪酸的分布、演化和生烃意义[ J]. *沉积学报*, 1997 15(2): 84-88[ Xiang Mingju, Shi Jiyang, Zhou Youping, et al. The distribution and evolution of fatty acids in various sediments and its significance[ J]. *Acta Sedimentologica Sinica* 1997 15(2): 84-88]
  - 10 段毅, 罗斌杰. 现代沼泽沉积物中三、四环萜类的分布及演化特征[ J]. *沉积学报*, 1980 8(2): 113-119[ Duan Yi, Luo Bingjie. Distributional and evolutionary characteristics of the Tri- and Tetracyclic Diterpenoids in modern marsh sediments[ J]. *Acta Sedimentologica Sinica* 1990 8(2): 113-119]
  - 11 段毅, 罗斌杰, 惠荣耀. 现代沼泽沉积物中五环三萜类的分布及演化特征[ J]. *沉积学报*, 1993 11(3): 82-87[ Duan Yi, Luo Bingjie, Hui Rongyao. Compositional characteristics of Pentacyclic Triterpenoids in modern marsh sediment[ J]. *Acta Sedimentologica Sinica* 1993 11(3): 82-87]
  - 12 Nott C J, Xie S. n-Alkanedistributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation[ J]. *Organic Geochemistry* 2000 31: 231-235
  - 13 洪业汤, 洪冰, 林庆华, 等. 过去 5000 年西太平洋副热带高压活动的泥炭纤维素碳同位素记录[ J]. *第四纪研究*, 2003 23(5): 485-492[ Hong Yetao, Hong Bin, Lin Qinghua, et al. Subtropical high activity of western Pacific Ocean during the Last 5000 Years recorded in isotope time series of peat bog[ J]. *Quaternary Sciences* 2003 23(5): 485-492]
  - 14 Guillet M, Stephen J B. Carbon isotopes in ombrogenic peat bog plants as climatic indicators: calibration from an altitudinal transect in Switzerland[ J]. *Organic Geochemistry* 2001 32: 233-245
  - 15 段毅, 南沙海洋和甘南沼泽现代沉积物中单个脂肪酸碳同位素组成及其原因[ J]. *地球化学*, 1995 24(3): 270-275[ Duan Yi. Carbon isotopic compositions and origin of individual fatty acids in modern sediments[ J]. *Geochimica* 1995 24(3): 270-275]
  - 16 Xie S, Nott C J, Avsejs L A, et al. Palaeoclimate records in compound-specific  $\delta D$  values of a lipid biomarker in ombrotrophic peat[ J]. *Organic Geochemistry* 2000 31: 1053-1057
  - 17 Guillet M, Stephen J B. Variations of  $^{18}O/^{16}O$  in plants from temperate peat bogs (Switzerland): paleoclimatic studies[ J]. *Earth and Planetary Science Letters* 2002 202: 419-434
  - 18 Yapp C J, Epstein S. Climatic implications of D/H ratios of meteoric water over North America (9 500-2 000) as inferred from ancient wood cellulose C/H hydrogen[ J]. *Earth and Planetary Science Letters* 1977 34: 333-350
  - 19 王永莉, 方小敏, 白燕, 等. 中国气候(水热)连续变化区域现代土壤中类脂物分子分布特征及其气候意义[ J]. *中国科学(D辑)* 2007 37(3): 386-396[ Wang Yongli, Fang Xiaomin, Bai Yan, et al. Distribution of lipids in modern soils from various regions with continuous climate (moisture-heat) change in China and their climate significance[ J]. *Science in China (Series D)*, 2007 37(3): 386-396]
  - 20 Grimalt J O, Tomas E, Albaiges J. Bacterial reworking of sedimentary lipids during sample storage[ J]. *Organic Geochemistry* 1988 13: 741-746
  - 21 谢树成, 姚檀栋, 康世昌, 等. 青藏高原希夏邦马峰地区雪冰有机质的气候与环境意义[ J]. *中国科学(D辑)*, 1999 29(5): 457-465 [ Xie Shucheng, Yao Tandong, Kang Shichang, et al. Climatic and environmental implications from organic matter of glacier in Xixiabangma in Qinghai-Tibetan Plateau[ J]. *Science in China (series D)* 1999 29(5): 457-465]
  - 22 王志远, 刘占红, 易铁, 等. 不同气候和植物区现代土壤类脂物分子特征及其意义[ J]. *土壤学报*, 2003 40(6): 967-970[ Wang Zhiyuan, Liu Zhanhong, Yi Tie, et al. Features of lipids and their significance in modern soils from various climate vegetation regions[ J]. *Acta Pedologica Sinica* 2003 40(6): 967-970]
  - 23 Gonzalez-Villa F J, Pol-Millo O, Boski T, et al. Biomarker patterns in a time-resolved holocene/terminal Pleistocene sedimentary sequence from the Guadiana river estuarine area (SW Portugal/Spain border)[ J]. *Organic Geochemistry* 2003 34: 1601-1613
  - 24 Matsuda H, Koyama T. Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediment: I. Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from a freshwater lake[ J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1987 41: 777-783
  - 25 Teich M M. Origin of the Petrographic Constituents of Coal. *Stach's Textbook of Coal Petrology*[ M]. Berlin: Gebruder Borntraeger, 1982: 219-294
  - 26 王锐良, 傅家谟, 盛国英, 等. 盐湖沉积物中微生物输入的脂肪酸生物标志化合物[ J]. *中国科学(D辑)*, 1989 6: 635-644[ Wang Ruijiang, Fu Jiemo, Sheng Guoying, et al. Fatty acid biomarkers source of bacteria in salt lake sediment[ J]. *Science in China (Series D)*, 1989 6: 635-644]
  - 27 Gong C R, David J H. Differential contribution of bacteria to sedimentary organic matter in oxic and anoxic environments. Santa Monica Basin, California[ J]. *Organic Geochemistry* 2000 25(9): 545-563
  - 28 张松林, 崔明中, 李振西, 等. 盐湖相低熟油脂肪酸的组成与分布特征. *沉积学报*, 1999 17: 130-155[ Zhang Songlin, Cui Mingzhong, Li Zhenxi, et al. Composition and distribution features of fatty acids in salt lake immature oils[ J]. *Acta Sedimentologica Sinica* 1999 17: 130-155]
  - 29 王大志, 彭兴跃, 李少菁, 等. 海水小球藻脂肪酸组成研究[ J]. *海*

- 洋科学, 1999, 4: 68-70 [ Wang Dazhi, Peng Xingyue, Li Shaojing et al. Fatty acid composition of Marine Chlorella J. Ocean Science 1999, 4: 68-70 ]
- 30 张国赏, 吴文鹏, 潘仁瑞. 气相色谱-质谱法检测细胞脂肪酸及其在细菌鉴定上的应用 [ J. 合肥联合大学学报, 2000, 10(4): 92-96 [ Zhang Guoshang, Wu Wenjun, Pan Renrui. Gas chromatographic application in detection cell fatty acid and identification bacteria J. Journal of Hefei United University 2000, 10(4): 92-96 ]
- 31 康晏, 王万春, 张道伟, 等. 柴达木盆地第四系脂肪酸生标的检出及其地质意义 [ J. 沉积学报, 2006, (3): 456-460 [ Kang Yan, Wang Wanchun, Zhang Daowei et al. Identification of fatty acid biomarkers in Quaternary of Qaidam Basin and their geological significance J. Acta Sedimentologica Sinica 2006, 24(3): 456-460 ]

## Application of Supercritical Fluid Extraction Method for the Purification of Peat Cellulose and Compositional Features of the Extracts

XU Tao<sup>1</sup> WANG Yong-li<sup>2</sup> ZHANG Ming-jie<sup>1</sup> ZHANG Ping-zhong<sup>1</sup>

(1. College of Earth and Environment Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

2. Key Laboratory of Gas Geochemistry, Institute of Geology and Geophysics, CAS, Lanzhou 730000)

**Abstract** Supercritical fluid extraction method (SFEM) has been used for the purification of peat cellulose and the extracts were analyzed and determined by gas chromatography-mass spectrometry. Series of methyl esters, ethyl esters and n-alkanes as well as small amount of fatty acids were detected.  $C_{max}$  of long-chain n-alkanes, being typical of odd-to-even carbon number predominance, are at  $C_{29}$ ,  $C_{31}$ ,  $C_{33}$ . Most of the series of ethyl esters which have not been reported by far have characteristic of a distribution at high carbon number and distinct even-to-odd carbon number predominance. All of this, to a certain extent, discloses the information of climatic condition and variation in the process of the formation of peat. Supercritical fluid extraction method is indicated to be capable of removing lipids successfully from peat cellulose, which is in favor of improving the accuracy of  $\delta^{13}C$  value in peat cellulose and opens another new road for the application of SFEM in earth science.

**Key words** supercritical fluid extraction; peat cellulose; fatty acids ester; fatty acids; n-alkanes